

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-199541

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl.

C03C 10/00
C03C 3/066
C03C 3/093
C03C 14/00
C04B 35/10
C04B 35/16
C04B 35/18
C04B 35/48

(21)Application number : 05-000253

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 05.01.1993

(72)Inventor : OCHI HIROSHI
BABA YASUYUKI
SEGAWA SHIGETOSHI
FUKUNAGA YASUKAZU
MAYAHARA YOSHIO
WATANABE HIROMITSU
SHINDO KAZUYOSHI

(54) GLASS-CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a glass-ceramic compsn. capable of being fired at $\leq 1,000^{\circ}$ C and producing a ceramic substrate having a low coefft. of thermal expansion close to that of a silicon chip, a low dielectric constant of ≤ 7 well adaptable to high-speed operation and high deflective strength.

CONSTITUTION: This glass-ceramic compsn. consists of 40-80wt.% glass powder and 20-60wt.% ceramic powder and the glass powder has a compsn. consisting of, by weight, 20-50% SiO₂, 10-40% Al₂O₃, 11-25% SrO, 6-20% MgO, 0.1-30% B₂O₃ and 0.1-30% ZnO.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199541

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 3 C 10/00				
				3/066
				3/093
				14/00
C 0 4 B 35/10		Z 8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-253	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)1月5日	(71)出願人	000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
		(72)発明者	越智 博 香川県高松市寿町2丁目2番10号 松下寿 電子工業株式会社内
		(72)発明者	馬場 康行 香川県高松市寿町2丁目2番10号 松下寿 電子工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 目次 誠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガラスセラミックス組成物

(57)【要約】

【目的】 1000℃以下の温度で焼成することができ、かつシリコンチップの熱膨張係数に近い低い熱膨張係数を有し、かつ高速演算処理に十分に対応できる7以下の低誘電率を有すると共に、高い抗折強度を有するセラミックス基板を作製することのできるガラスセラミックス組成物を得る。

【構成】 重量百分率で、ガラス粉末40～80%、セラミックス粉末20～60%からなり、該ガラス粉末がSiO₂: 20～50%、Al₂O₃: 10～40%、SrO 11～25%、MgO 6～20%、B₂O₃: 0.1～30%、ZnO 0.1～30%の組成を有することを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で、ガラス粉末40～80%、セラミックス粉末20～60%からなり、該ガラス粉末が SiO_2 : 20～50%、 Al_2O_3 : 10～40%、 SrO 1～25%、 MgO 6～20%、 B_2O_3 : 0.1～30%、 ZnO 0.1～30%の組成を有することを特徴とする、ガラスセラミックス組成物。

【請求項2】 セラミックス粉末が、アルミナ、ムライト、コージエライト、ジルコニア及びケイ酸ジルコニウムの群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のガラスセラミックス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、厚膜回路部品、IC、及びLSI等の高密度実装に好適なセラミックス多層基板を作製するのに用いることができるガラスセラミックス組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、セラミックス多層基板を構成する絶縁材料としては、強度、熱伝導性及び気密性に優れたアルミナセラミックスが主に用いられている。しかしながら、アルミナセラミックスは焼成温度が1500～1600℃と極めて高いため、内層導体の材料としては、Mo、W等の高融点の金属材料を使用しなければならず、これらの材料は導体抵抗が高いという欠点を有していた。従って、Au、Ag、Cu等の低い融点を有する金属を内層導体として用いることができるように、1000℃以下の低い温度で焼成することができるセラミックス材料が要望され検討されている。

【0003】またアルミナセラミックスは熱膨張係数が $7.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と高いため、熱膨張係数が $3.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であるシリコンチップを直接搭載することができないという問題もあった。

【0004】さらに、アルミナセラミックスは、誘電率(ϵ)が約10と高いため、高速信号回路用の基板として適さないという問題もあった。すなわち、導体中を伝播する信号の速度は、その周囲を形成する材料の誘電率が高いほど遅れることが一般的に知られており、アルミナセラミックスは誘電率が高いため、演算処理の高速化の要求に応えることができない。

【0005】以上のような状況下において、近年、1000℃以下の低い温度で焼成することのできる低温焼成基板用の材料として、ガラス粉末とセラミックス粉末とを混合した材料が提案されている。例えば特開昭64-45743号、同64-51346号、特開平1-179741号、同1-252548号等には、ガラス粉末、セラミックス粉末、酸化剤、ニオブの酸化物等からなり、ガラス粉末が SiO_2 、 Al_2O_3 、アルカリ土類金属の酸化物等を所定の割合で含むようなガラスセラ

ミックス組成物が開示されている。これらのガラスセラミックス組成物は、機械的強度及び熱伝導率を大きくし、絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧の向上、及び導体のはんだ濡れ性の向上等を目的として提案されているものであり、低温焼成が可能な材料であるが、シリコンチップを直接搭載できるような低い熱膨張係数を示すものではなく、また高速信号回路用基板に用いることができる程度の低い誘電率を有するものではなかった。

【0006】また、特開平1-132194号では、1000℃以下の低温で焼結することができ、低誘電率で、かつ高い強度を有するガラスセラミックス組成物が提案されているが、低誘電率を得ることを目的とするものの、得られているガラスセラミックス組成物焼結体の誘電率は7.3～7.8の範囲であり、未だ不十分なものであった。また低熱膨張率の点においても、明細書中ガラスセラミックス組成物焼結体の熱膨張係数は $6.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 7.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲が適当とされており、シリコンチップを直接搭載するには不適當であった。

【0007】本発明の目的は、このような従来の問題点を解消し、1000℃以下の低い温度で焼成することができるガラスセラミックス組成物であり、熱膨張係数がシリコンチップの熱膨張係数と近似しており、高速演算処理に十分対応することができるような7以下の低い誘電率を有し、かつ高い抗折強度を有するセラミックス多層基板を作製することが可能なガラスセラミックス組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のガラスセラミックス組成物は、重量百分率で、ガラス粉末40～80%、セラミックス粉末20～60%からなり、該ガラス粉末が SiO_2 : 20～50%、 Al_2O_3 : 10～40%、 SrO 1～25%、 MgO 6～20%、 B_2O_3 : 0.1～30%、 ZnO 0.1～30%の組成を有することを特徴としている。

【0009】本発明に用いられるセラミックス粉末としては、例えば、アルミナ、ムライト、コージエライト、ジルコニア及びケイ酸ジルコニウムの群から選ばれる1種以上を用いることができる。なお、本発明のガラスセラミックス組成物を用いて多層基板を製造するには、例えば以下の方法に従い製造することができる。

【0010】ガラス粉末とセラミックス粉末を所定の混合割合で秤取し、結合剤、可塑剤及び溶剤等と混合してスラリーを調製する。結合剤としては、例えばポリビニルブチラール樹脂、メタアクリル酸樹脂等を用いることができる。また可塑剤としては、例えばフタル酸ジブチルを用いることができ、溶剤としては、例えばトルエン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

【0011】このようにして得られたスラリーを、ポリエステルフィルム上にドクターブレード法により塗布

し、厚み0.2mm程度のグリーンシートを製造する。これを乾燥し、所定の大きさに切断した後、各グリーンシートに機械的加工によりスルーホールを形成し、導体となる低抵抗金属材料をスルーホール及びグリーンシート表面に印刷し形成する。これらのグリーンシートを複数枚積層し、熱圧着により一体化する。

【0012】このようにして得た積層グリーンシートを、毎分3℃の速度で昇温し、500℃の温度で30分間保持し、グリーンシート中の有機物質を除去する。その後、毎分10℃の速度で800～1000℃まで昇温し、10分～1時間保持して焼結させ、多層基板を得る。

【0013】

【作用】本発明のガラスセラミックス組成物は、ガラス粉末組成中にSrO及びMgOを所定の割合で含有することを特徴としており、このようなSrO及びMgOの含有により、焼成の際ガラス相よりストロンチウム長石及びコージエライトを同時に析出させることができ、シリコンチップを直接搭載可能な低い熱膨張係数、及び高速演算処理に十分対応できる低い誘電率を実現すると共に、高い抗折強度を有するセラミックス多層基板とすることができる。

【0014】以下、本発明の数値限定の理由について説明する。本発明のガラスセラミックス組成物は、40～80%のガラス粉末と20～60%のセラミックス粉末とからなる。ガラス粉末の含有量が40%未満であると、即ちセラミックス粉末が60%を超えると、焼結体が緻密化せず、基板強度が著しく低下する。またガラス粉末の含有量が80%を超えると、即ちセラミックス粉末が20%未満であると、結晶化後、ガラス成分が基板表面から浮き出し、表面に印刷した導体との接着強度が低下する。

【0015】また本発明のガラスセラミックス組成物において、ガラス粉末組成中、SiO₂は20～50%、好ましくは、25～45%含まれる。SiO₂はガラスのネットワークフォーマーであり、本発明の特徴である焼成の際に析出するストロンチウム長石及びコージエライトの結晶構成成分である。従って、SiO₂が20%未満であると、結晶量が少なくなり、低熱膨張係数、低誘電率及び十分な機械的強度を得ることができない。また50%を超えると、溶融性が悪くなると共に、軟化点が高くなり、低温焼成が困難になる。

【0016】Al₂O₃は10～40%、好ましくは15～35%、さらに好ましくは20～35%含まれる。Al₂O₃もストロンチウム長石及びコージエライトの結晶構成成分であり、その含有量が10%より少ないと結晶量が少なくなり、また40%を超えると溶融性が悪くなる。

【0017】SrOは11～25%含有され、好ましくは11～20%含有される。本発明においては、SrO

がガラス粉末中の必須成分として含有されるが、これは焼成の際にストロンチウム長石を析出させる必要があるからである。SrOの含有量が11%未満であると、ストロンチウム長石が析出せず、強度が低くなる。また25%を超えると、熱膨張係数が大きくなり過ぎる。

【0018】MgOは、SrOと同様にガラス粉末中の必須成分であり、6～20%、好ましくは6～15%含有される。本発明においては、MgOを含むことにより、焼成の際にコージエライトが析出し、シリコンチップの熱膨張係数に近い熱膨張係数を示すと共に、誘電率を低くすることができる。MgOの含有量が6%未満であると、コージエライトが十分に析出せず、低熱膨張係数及び低誘電率を達成することができない。またMgOの含有量が20%を超えると、失透が生成しやすくなる。

【0019】B₂O₃及びZnOは、ガラスの溶融性を向上させるためにガラス粉末中に含まれる。B₂O₃の含有量は0.1～30%であり、好ましくは1～25%である。ZnOの含有量は0.1～30%であり、好ましくは1～25%である。B₂O₃が30%を超えて含まれると、ガラスの耐水性が悪化する。また、ZnOの含有量が30%を超えると、異種結晶としてガーナイトが析出し、熱膨張係数が高くなる。一方、B₂O₃及びZnOは、先記したようにガラスの溶融性を改善する成分であるので、それぞれ0.1%よりも少ない含有量である場合には、その効果が十分に発揮されない。

【0020】本発明においては、上述のように、SrO及びMgOがガラス粉末中の必須成分であり、これらの酸化物を含むことにより、焼成の際にストロンチウム長石及びコージエライトをガラス相より析出させ、これによってシリコンに近い低熱膨張係数、高速演算処理に十分対応できる低い誘電率を示すと共に、高い抗折強度を有するセラミックス多層基板とすることができる。

【0021】

【実施例】表1のガラス組成となるように、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸ストロンチウム、ホウ酸、及び酸化亜鉛の各原料を調合し、これを白金ルツボ中に入れ、1500℃で2時間保持して溶融した。次に、この溶融ガラスを急冷して薄板状に成形した後、アルミナボールで粉碎し分級することによって、平均粒径が約2μmのガラス粉末を得た。

【0022】このようにして得られた各ガラス粉末を、表1に示す各種セラミックス粉末と所定の割合で混合し、直径5mm、長さ50mmの丸棒状試験体、直径40mm、厚み2mmの円板状試験体、及び幅15mm、長さ50mm、厚み1mmの短冊状試験体にプレス成形した後、900℃で10分間焼成した。

【0023】丸棒状試験体を用いてディラトメーターで熱膨張係数を測定し、円板状試験体を用いて誘電率を測定し、短冊状試験体を用いて曲げ強度（三点荷重方式）

を測定した。結果を表1に示す。

*【表1】

【0024】

*

	実 施 例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂ (wt%)	30	41	38	45	27	38	36	28	35	35	35
Al ₂ O ₃ (wt%)	28	22	25	15	15	18	20	33	25	25	25
SrO (wt%)	20	20	12	15	15	18	20	18	15	15	15
MgO (wt%)	15	10	7	15	8	12	14	11	10	10	10
B ₂ O ₃ (wt%)	5	2	10	5	20	7	9	2	10	10	10
ZnO (wt%)	2	5	8	5	15	7	1	8	5	5	5
ファイラー含有量 (wt%)	7ルミナ 25	7ルミナ 45	ムライト 30	ムライト 40	コージエ ライト 40	コージエ ライト 50	フルコニア 30	ケイ酸シリ コン 35	7ルミナ 28 コージエ ライト 5	ケイ酸シリ コン 30 コージエ ライト 4	ムライト 27 コージエ ライト 5
熱膨張係数 ($\alpha \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	40	45	37	39	35	30	48	38	44	39	38
誘電率 (ε)	6.0	6.4	5.5	5.8	5.2	5.0	6.8	6.2	6.2	6.9	6.1
曲げ強度 σ f (kgf/cm ²)	2500	3000	2000	2200	1900	1800	3000	2800	2200	2100	2000

【0025】また、比較として、表2に示すように本発明の範囲外の組成のガラス粉末を用い、上記実施例と同様にしてセラミックス粉末と混合し、同様の試験体を作製し、熱膨張係数、誘電率及び曲げ強度を測定した。結

果を表2に示す。

【0026】

【表2】

【0027】表1から明らかなように、本発明に従う組成のガラスセラミックス組成物から形成したセラミック基板は、シリコンチップの熱膨張係数 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に近い低熱膨張係数を示しており、また誘電率も7以下の低い値を示している。また曲げ強度も高く、高い抗折強度を有している。

【0028】これに対して、比較例1はMgOの含有量が本発明の範囲よりも少ないガラス粉末を使用しており、熱膨張係数及び誘電率が高くなっている。比較例2は、SrOの含有量が本発明の範囲よりも少なく、曲げ強度が著しく低くなっている。

【0029】比較例3は、 B_2O_3 及び ZnO を含まないガラス粉末を使用しており、緻密化した焼結体を得ることができなかった。比較例4は Al_2O_3 の含有量が40本発明の範囲よりも少ないガラス粉末を使用しており、熱膨張係数及び誘電率が高く、また著しく曲げ強度が低下した。

【0030】また比較例5は、本発明の必須成分であるMgOを含有しないガラス粉末を使用し、フライとしてコージエライトを60%含有させたものである。コー

備考					曲げ強度 σ_f (kgf/cm ²)	誘電率 (ϵ)	熱膨張係数 ($\alpha \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	フライ-含有量 (wt%)	ZnO (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	SrO (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)
—	—	—	—	—	2500	7.5	58	71.5	11	11	2	15	20	40
—	—	—	—	—	1100	5.9	38	71.5	11	11	10	3	25	40
—	—	—	—	—	1200	—	—	71.5	—	—	10	15	30	45
—	—	—	—	—	1300	7.3	64	71.5	10	9	14	18	5	44
—	—	—	—	—	1000	5.5	36	71.5	15	15	—	15	20	35
比較例					5	4	3	2	1	—	—	—	—	—

(5)

特開平6-199541

ジェライトをフライとして大量に含有させると、低い熱膨張係数及び低い誘電率の焼結体を得られるもの、これらの特性がほぼ同等である実施例3に比べて曲げ強度が著しく劣る。これは本発明では、MgOを必須成分として含有させることにより、焼成の際にガラス相よりコージエライトが析出し、析出したコージエライトによって低い熱膨張係数及び低い誘電率を達成し、しかも析出したコージエライトが微結晶粒であるため、曲げ強度の向上に寄与するためである。

【0031】次に実施例9～11のガラスセラミックス組成物を使用してセラミックス多層基板を製した。図1は焼成後のセラミックス多層基板の断面図を示したものであり、1はビア導体、2は内層導体パターン、3は最外層導体、4はベア1Cチップ、5は突起電極、6は接合材である。また表3は作製したセラミックス多層基板の反りや変形の有無、端子強度、接続抵抗値の変化量をそれぞれ示している。

【0032】

【表3】

【0032】

【表3】

【表3】

	実 施 例		
	9	10	11
基板の反り、変形 (同時焼成)	無し	無し	無し
端子強度 (kg/1.5mm角) Cu 900℃10分	1.8	0.9	1.7
フリップチップ実装し、ヒートサイクル-40~+125℃、100サイクル後の1パッド当たりの接続抵抗値の変化量	±20mΩ	±20mΩ	±20mΩ

【0033】まず実施例9～11の組成を有するガラスセラミックス組成物を用い、公知の技術によりグリーンシートを複数枚作製した。さらに得られた各グリーンシートの所定の位置にビア孔を設け、CuOビア導体を充填してビア導体1を形成し、また印刷法によりCuO内層導体を用いて内層導体パターン2を形成した。その後、これらのグリーンシートを積層して多層化し、脱バインダーの後、H₂/N₂ グリーンガスにより還元し、900℃の窒素雰囲気中で10分間焼成した。このようにして内層導体と同時焼成されたセラミックス多層基板には、反りや変形は認められなかった。

【0034】またセラミックス多層基板にCu導体を印刷して焼成し、最外層導体3を形成し、その端子強度を測定した。端子強度が1.5mm角の電極で0.9kg以上であれば実用レベルであるが、本実施例では表3に示すように0.9～1.8kg/1.5mm角の値を示し、実用に十分耐え得ることがわかった。

【0035】さらに6mm角のベアICチップ4を、接合材に共晶ハンダを用い、フリップチップ実装法によりセラミックス多層基板にハンダ付けした。チップ実装後の多層基板に対して、ヒートサイクル-40～+125℃、100サイクルの試験を行ったところ、接続部の断線はなく1パッド（ICパッドの大きさは100μm）*

* 当たりの抵抗値の変化量は±20mΩと良好な値を示した。このように熱膨張係数をシリコンチップに近づけた組成により、優れた信頼性のフリップチップ実装された多層基板を得ることができた。

【0036】

【発明の効果】以上のように、本発明に従うガラスセラミックス組成物をセラミックス多層基板のセラミックス材料として用いることにより、1000℃以下の温度で焼成が可能であり、シリコンチップを直接搭載できる低い熱膨張係数を有し、高速演算処理に十分に対応できる7以下の低い誘電率を有し、かつ高い抗折強度を有するセラミックス多層基板を作製することができる。

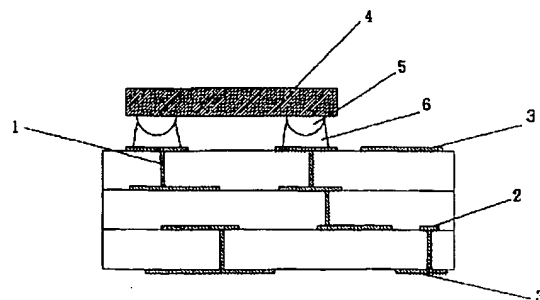
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガラスセラミックス組成物を用いてセラミックス多層基板を作製し、ICチップを実装した状態を示す断面図。

【符号の説明】

- 1…ビア導体
- 2…内層導体パターン
- 3…最外層導体
- 4…ベアICチップ
- 5…突起電極
- 6…接合材

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/16	A	8924-4G	
	35/18	Z	8924-4G	
	35/48	Z		

(72) 発明者 瀬川 茂俊
香川県高松市寿町2丁目2番10号 松下寿
電子工業株式会社内

(72) 発明者 福永 靖一
香川県高松市寿町2丁目2番10号 松下寿
電子工業株式会社内

(72) 発明者 馬屋原 芳夫
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 渡邊 広光
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 新藤 和義
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

BEST AVAILABLE COPY